

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 780 396

(21) N° d'enregistrement national :

98 08484

(51) Int Cl⁶ : C 04 B 24/26, C 04 B 28/00 // (C 04 B 28/00, 24:26)
C 04 B 103:24

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 30.06.98.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.12.99 Bulletin 99/52.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : COATEX SA Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : KENSICHER YVES et SUAU JEAN
MARC.

(73) Titulaire(s) :

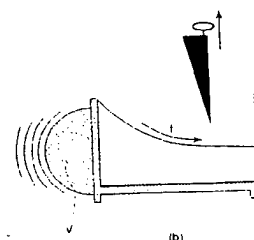
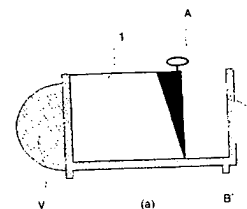
(74) Mandataire(s) :

(54) NOUVEAUX AGENTS DE TYPE POLYCONDENSAT POUR AMELIORER LA MANIABILITE DES LIANTS
HYDRAULIQUES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION, LES LIANTS LES CONTENANT ET LEURS
APPLICATIONS.

(57) L'invention concerne le secteur technique des mor-
tiers, bétons, plâtres et autres compositions à base de ci-
ment ou de plâtre, et en particulier les agents capables de
modifier leurs caractéristiques rhéologiques, notamment la
maniabilité.

La maniabilité peut être définie comme la propriété d'un
liant hydraulique à rester maniable durant un temps aussi
long que possible.

L'invention concerne de nouveaux agents de type poly-
condensats à fonctions uréthannes pour améliorer la mania-
bilité des liants hydrauliques, leur procédé de préparation,
les liants les contenant et leurs applications. Ces agents ont
la propriété intéressante de ne pas retarder le temps de pri-
se.



FR 2 780 396 - A1



NOUVEAUX AGENTS DE TYPE POLYCONDENSAT POUR AMELIORER LA
MANIABILITE DES LIANTS HYDRAULIQUES, LEUR PROCEDE DE
PREPARATION, LES LIANTS LES CONTENANT ET LEURS APPLICATIONS

- 5 La présente invention concerne le secteur technique des mortiers, bétons, plâtres et autres compositions à base de ciment, plâtres c'est-à-dire de manière générale des composés ou liants hydrauliques, et en particulier les agents capables de modifier leurs caractéristiques rhéologiques, notamment la maniabilité.

- La maniabilité peut être définie comme la propriété d'un laitier ou coulis de ciment
10 ou mortier ou, de manière générale, de liant hydraulique, à rester maniable durant un temps aussi long que possible, c'est-à-dire capable d'être déplacé d'un réservoir vers un autre, d'être stocké, d'être pompé avec facilité ou avec une relative facilité, et d'être transporté sur un site d'utilisation, et caractéristiques analogues, et donc de présenter une caractéristique prolongée d'utilisation. On peut évaluer cette propriété
15 par le temps de fluidité du liant hydraulique. L'influence essentielle de ces agents réside dans le fait que la viscosité du laitier ou coulis reste stable durant une période prolongée. La viscosité est stable sur une longue période, mais n'est pas obligatoirement plus faible qu'avec d'autres produits.

- Ces agents sont à distinguer des retardateurs de prise, dont la fonction est de retarder
20 la prise en masse du liant hydraulique.

Depuis longtemps l'homme du métier étudie des additifs destinés à être utilisés comme agent fluidifiant sans un effet significatif quelconque sur le retard de prise.

- Il en est ainsi du EP 0 303 747 qui décrit des copolymères de l'acide (méth)acrylique (20 à 40 % molaire) et d'esters (méth)acryliques hydroxyalkylés (80 à 60 % molaire)
25 de poids moléculaire élevé (minimum 70 000 g/mole) ou encore du EP 0 556 061 qui décrit des copolymères de l'anhydride maléique et de monomères tensio-actifs allylés, oxyalkylés et fonctionnalisés par des groupes alkyles courts (1 à 4 carbones).

- Un autre document (EP 0 490 681) décrit, quant à lui, un additif destiné à améliorer la maniabilité des ciments et des mortiers ainsi qu'à augmenter le temps de
30 maniabilité. Cet additif est constitué d'un mélange à trois composants : un sel de

lignosulfonate, un copolymère de l'anhydride maléique et d'un allyl oxyalkylène d'alkyle (pour des ratios molaires respectifs variant de 1 à 3 et des masses moléculaires revendiquées entre 1000 et 200 000) et un tensio-actif anionique.

5 L'homme du métier connaît encore le EP 0 725 043 qui décrit un agent dispersant pour ciment et mortier qui limite le phénomène de retrait lors du séchage, évitant ainsi l'apparition de craquelures. La macromolécule est définie comme un acide polycarboxylique (ainsi que ses sels) greffé ou modifié par des oligoalkylène glycols et des polyalkylène glycols.

10 La définition extrêmement globale des polyacides inclut les copolymères styrène-maléique, allyléther-maléique, diisobutylène-maléique, acryliques et méthacryliques.

Les oligomères sont les éthers de bas poids moléculaire très utilisés, notamment en peinture, comme solvants de coalescence.

15 Les synthèses des copolymères styrène-anhydride maléique et allyl-maléique sont effectuées dans le solvant puis le polyanhydride obtenu est greffé à l'aide des alcools.

Dans le cas des acryliques, des monomères oxyalkylés sont réalisés avec du chlorure d'acryloyle puis copolymérisés dans l'isopropanol en présence d'acide (méth)acrylique.

20 Enfin, il connaît encore le EP 0 753 488, qui décrit des terpolymères de l'acide acrylique ou méthacrylique (6 à 60 %), d'un acrylate ou méthacrylate d'alkoxy polyéthylène glycol (40 à 94 %) et d'un tiers monomère (0 à 10 %) comme agents dispersants extrêmement efficaces pour réduire les problèmes de maniabilité, même pour des ciments très pauvres en eau.

25 L'état général de la technique montre que tous les nouveaux fluidifiants destinés à la maniabilité du ciment sont des polymères hydrosolubles, acryliques ou maléiques (contrairement à l'art antérieur où il s'agissait de lignosulfonates, de résines phénol-formol sulfonées, de tensio-actifs) carboxyliques et fortement fonctionnalisés avec alkoxy courts (1 à 4 carbones) polyéthylènes glycols.

30 Par ailleurs, un inconvénient majeur de l'art antérieur réside dans la présence d'une chaîne carboxylique, car une telle chaîne confère une propriété importante de retard

de prise. Or, si l'industrie souhaite d'une part augmenter la maniabilité, c'est-à-dire la durée d'utilisation d'un liant, elle ne souhaite d'autre part absolument pas que, au moment choisi pour l'utilisation, la prise soit retardée.

5 Il subsiste donc entre autres un besoin important pour un agent de maniabilité qui ne retarderait pas ou pratiquement pas le temps de prise du liant hydraulique.

10 Il a été découvert selon l'invention que l'utilisation, avec les ciments, de polycondensats obtenus par réaction de polyalkylène glycols et plus particulièrement de polyéthylène glycols et leurs dérivés avec des isocyanates et des alcools de bas poids moléculaire aboutissant à la synthèse de polycondensats hydrosolubles ou partiellement hydrosolubles, permet d'augmenter notablement la maniabilité des mortiers, bétons, plâtres et autres compositions à base de ciment ou à base de plâtre (ci-après définis comme composés hydrauliques). Cette maniabilité se traduit par une augmentation du temps de fluidité du composé hydraulique résultant, permettant une utilisation prolongée dudit composé.

15 L'invention concerne de nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, caractérisés en ce qu'ils consistent en polycondensats obtenus par réaction de polyalkylène glycols et plus particulièrement de polyéthylène glycols (PEG) et de leurs dérivés tels que par exemple les copolymères de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène avec des mono-, di- ou triisocyanates et
20 éventuellement des alcools de bas poids moléculaire. On obtient ainsi des polycondensats hydrosolubles ou partiellement hydrosolubles.

Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, faisant intervenir un alcool de bas poids moléculaire, la réaction est effectuée en deux étapes, la première constituant une étape de précondensation.

25 Durant l'étape de précondensation, on fait réagir un isocyanate avec l'alcool de bas poids moléculaire.

Durant la seconde étape, on termine la polycondensation en faisant réagir la seconde fonction isocyanate ou du di- ou triisocyanate ou bien un second isocyanate sur les groupes hydroxy du PEG introduits sur le précondensat.

Au terme des deux étapes, tous les groupes hydroxy ont donc réagi avec les groupes isocyanate NCO. Les nouveaux agents selon l'invention sont donc des produits que l'on peut qualifier de 100 % PUR (polyuréthane).

- 5 On utilisera de préférence, mais de manière non limitative, le toluène diisocyanate (TDI) comme diisocyanate.

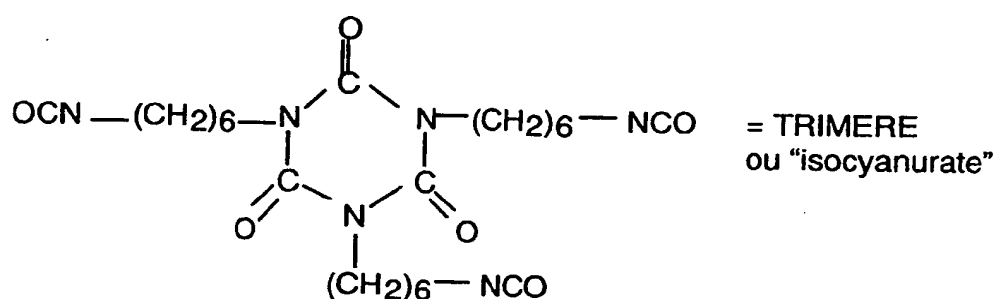
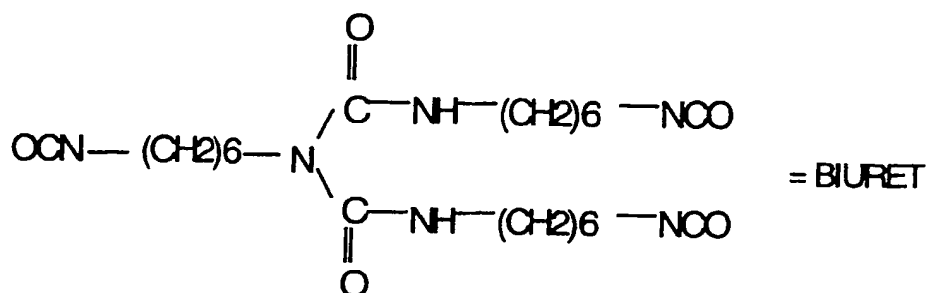
D'autres isocyanates préférés seront à titre non limitatif les suivants :

- comme diisocyanate, outre le TDI, il est possible d'utiliser, par exemple, le 1,4 tétraméthylène diisocyanate, le 1,6 hexaméthylène diisocyanate, le 2,2,4 triméthyl 1,6 diisocyanatohexane, le 1,10 décaméthylène diisocyanate, le 4,4 méthylène-
10 bis(isocyanatocyclohexane), le 1,4 cyclohexylène diisocyanate, le 1-isocyanato 3-isocyanatométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexane, les m- et p-phénylène diisocyanate, le xylène diisocyanate, le 4-chloro 1,3-phénylène diisocyanate, le 4,4'-méthylène diphénylisocyanate, le 1,5 naphthalène diisocyanate, le tétrahydronaphtylène diisocyanate.

- 15 Comme mono isocyanate pouvant être utilisé dans la présente invention, on peut également citer, à titre d'exemple et de manière non limitative :

- l'isocyanate de para-bromophényle, l'isocyanate de tert-butyle, l'isocyanate de n-butyle, l'isocyanate de chloro-3-méthyl-4-phényle, les isocyanates de méta-, ortho- et para-chlorophényle, l'isocyanate de cyclohexyle, l'isocyanate de dichlorophényle,
20 l'isocyanate d'éthyle, l'isocyanate de p-fluorophényle, l'isocyanate d'isobutyle, l'isocyanate d'isopropyle, l'isocyanate de méthyle, l'isocyanate d'alpha-naphtyle, l'isocyanate de n-octadécyle, l'isocyanate de phényle, l'isocyanate de propyle, l'isocyanate de stéaryle, l'isocyanate d'alpha-tolyle ou encore l'isocyanate de paratolyle.

- 25 Comme tri-isocyanate pouvant être utilisé dans la présente invention, on peut également citer à titre d'exemple et de manière non limitative les condensats dérivés de l'hexaméthylène diisocyanate de type « biuret » ou « trimère » respectivement représentés par les formules chimiques :



D'autre part on peut citer comme polyalkylène glycols utilisables selon l'invention,
 5 et de manière non limitative, les polypropylène glycols ou les PEG. De manière
 préférentielle les PEG utilisables selon l'invention seront à titre non limitatif les
 PEG de poids moléculaire compris entre 200 et 40 000, de préférence entre 2 000 et
 20 000, et de manière encore préférée entre 4 000 et 10 000, ainsi que les condensats
 10 mixtes statistiques ou blocs (séquencés) d'oxyde d'alkylène et plus particulièrement
 d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.

On pourra utiliser les deux fonctions du même diisocyanate, ou toutes les fonctions
 NCO de l'isocyanate lorsqu'il en comporte plus de deux, pour les deux étapes, ou
 deux fonctions de deux isocyanates différents.

15 Les doses d'emploi sont comprises entre 0,05 % et 0,5 % en poids sec de
 polycondensat par rapport au poids sec de ciment ou de plâtre, de préférence entre
 0,1 % et 0,2 % en poids sec de polycondensat par rapport au poids sec de ciment ou
 de plâtre.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui va suivre, et en se référant aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 représente le schéma d'un « maniabilimètre »,
- les figures 2 et 3 représentent le tracé de courbes de temps d'écoulement au « maniabilimètre », dont le protocole de mesure est donné ci-dessous, en fonction du temps au terme duquel est effectuée la mesure. Plus la courbe présente une allure « horizontale », meilleur est le résultat.

La figure 2 regroupe les essais 1 à 6 et le témoin 11.

La figure 3 regroupe les essais 7 à 13 et le témoin 11.

- 10 Les courbes sont tracées sur la base des résultats présentés dans les tableaux ci-après.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1

- 15 Cet exemple concerne la fabrication d'un mortier avec différents agents et la détermination de l'efficacité de chacun des agents testés comme agent de maniabilité.

Pour ce faire, pour tous les essais (essais n° 1 à 10) on fabrique le mortier selon le mode opératoire suivant :

- 20 On pèse 1890 g de sable CEN EN196-1 conforme à la norme ISO 679 dans le bol inox d'un mélangeur planétaire et on introduit, en pluie sous agitation à 45 tours par minute (T/mn) et en 30 secondes 630 g de ciment CEM 1 52,5R. L'agitation est alors poursuivie pendant 30 secondes supplémentaires.

Puis le mélange constitué de 315 g d'eau et de 0,16 % en poids sec d'agent de maniabilité à tester (à l'exception de l'essai n° 2 dans lequel le naphthalène sulfonate

de sodium est ajouté à raison de 1,00 % en poids sec) par rapport au poids de ciment est ensuite coulé en 30 secondes à la même agitation.

Le mortier alors obtenu est ensuite agité pendant 2 minutes à 85 T/mn.

5 Sur le mortier ainsi réalisé, on procède pour chacun des essais, à la mesure de maniabilité.

Pour cette mesure, le test est démarré à la fin des 2 minutes d'agitation en remplissant le vibreur V (SINEX Type VS 130) avec le mortier précédemment réalisé et en mesurant la durée d'écoulement, après enlèvement de la cloison A (voir Figure 1), sous vibration, au temps T (voir Figure 1) jusqu'au repère en encoche
10 placé dans la paroi verticale B (voir Figure 1).

Cette mesure est répétée toutes les 15 minutes ou plus jusqu'à ce que la durée d'écoulement dépasse 30 secondes, puis la courbe est tracée (tableaux pages 10 à 12 et graphes figures 2 et 3).

15 Comme on le sait, une action de fluidification est possible avec de la mousse. Pour les essais, on cherchera donc à ne pas produire de mousse afin de ne pas fausser les résultats de maniabilité.

Dans certains cas, un ajout d'antimousse permettra d'éliminer l'effet fluidifiant de la mousse.

20 Quand aucune mousse ne se forme, en particulier pour les chaînes alkyles inférieures à C₆-C₈ fonctionnalisant le polyuréthane, aucun antimousse n'a été utilisé.

Essai n° 1

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un polyacrylate de sodium de $M_w = 3500$.

25 Essai n° 2

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un naphthalène sulfonate de sodium.

Essai n° 3

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent de structure (Méthoxy PEG-TDI-Méthoxy PEG) obtenu par réaction du TDI (toluène diisocyanate) avec un méthoxy PEG de $\overline{Mw} = 350$.

5 Essai n° 4

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent de structure (Propoxy PEG TDI-Propoxy PEG) obtenu par réaction du TDI avec un PEG : copolymère bloc d'oxyde d'éthylène (OE) et d'oxyde propylène (OP) de $\overline{Mw} = 5000$ avec un rapport OE/OP = 4/1.

- 10 Dans cet essai, il est mis en œuvre un antimousse à raison de 5 % en poids par rapport au poids de l'agent de maniabilité dilué à 30 % et mis en œuvre dans l'essai. Cette quantité d'antimousse est choisie afin d'éliminer toute interférence de mousse sur la mesure de maniabilité.

Essai n° 5

- 15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent de structure (Alcool-TDI-PEG-TDI-Alcool) obtenu par la précondensation du TDI avec le propanol-1 suivie de la condensation d'un PEG de $\overline{Mw} = 10\,000$.

Essai n° 6

- 20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent de structure (Alcool-TDI-PEG-TDI-Alcool) obtenu par la précondensation du TDI avec le propanol-2 suivie de la condensation d'un PEG de $\overline{Mw} = 10\,000$.

Essai n° 7

- 25 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent de structure (Alcool-TDI-PEG-TDI-Alcool) obtenu par la précondensation du TDI avec l'octanol-1 suivie de la condensation d'un PEG de $\overline{Mw} = 10\,000$.

Dans cet essai, il est mis en œuvre un antimousse à raison de 5 % en poids par rapport au poids de l'agent de maniabilité dilué à 30 % et mis en œuvre dans l'essai.

Cette quantité d'antimousse est choisie afin d'éliminer toute interférence de mousse sur la mesure de maniabilité.

Essai n° 8

- 5 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent de structure (Alcool-TDI-PEG-TDI-Alcool) obtenu par la précondensation du TDI avec le dodécanol suivie de la condensation d'un PEG de $\overline{M}_w = 10\,000$.

- 10 Dans cet essai, il est mis en œuvre un antimousse à raison de 5 % en poids par rapport au poids de l'agent de maniabilité dilué à 30 % et mis en œuvre dans l'essai. Cette quantité d'antimousse est choisie afin d'éliminer toute interférence de mousse sur la mesure de maniabilité.

Essai n° 9

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent de structure (Alcool-TDI-PEG-TDI-Alcool) obtenu par la précondensation du TDI avec le propanol-2 suivie de la condensation d'un PEG de $\overline{M}_w = 8\,000$.

15 Essai n° 10

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre un agent de structure (Alcool-TDI-PEG-TDI-Alcool) obtenu par la précondensation du TDI avec le propanol-2 suivie de la condensation d'un PEG de $\overline{M}_w = 4\,000$.

Essai n° 11

- 20 Cet essai est un essai témoin, dans lequel le mortier est fabriqué sans agent de maniabilité.

Les résultats durée d'écoulement en fonction du temps de vieillissement du mortier sont rassemblés dans les tableaux I-I, I-II et I-III suivants.

25

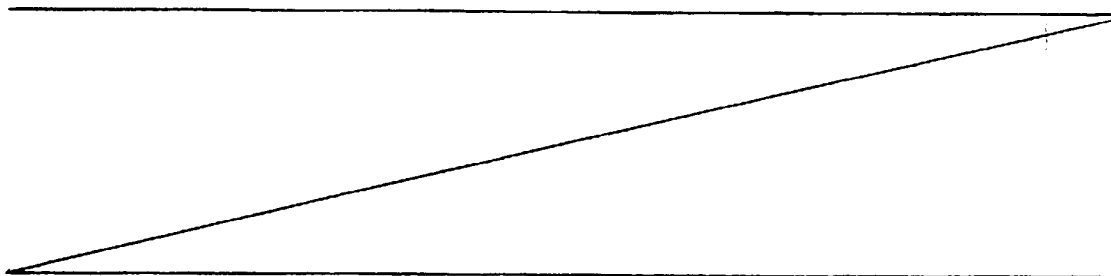


TABLEAU I-I**Exemple 1 / Essai 1**

<i>Temps (mn)</i>	<i>Durée d'écoulement (s)</i>
6,8	11,31
41,6	13,96
58,2	18,96
72,13	27,4
87,68	37,92
106,05	58,59
122,02	85,75

Exemple 1 / Essai 2

<i>Temps (mn)</i>	<i>Durée d'écoulement (s)</i>
3,3	1,55
40,45	3,95
71,52	8,9
105,83	16,67
134,9	57,51

Exemple 1 / Essai 3

<i>Temps (mn)</i>	<i>Durée d'écoulement (s)</i>
3,23	3,55
46,28	6,37
93,75	11,83
133,06	31,64

Exemple 1 / Essai 4

<i>Temps (mn)</i>	<i>Durée d'écoulement (s)</i>
3,13	4,54
58,47	8,38
108,73	20,93
147,42	46,7

TABLEAU I -II**Exemple 1 / Essai 5**

<i>Temps (mn)</i>	<i>Durée d'écoulement (s)</i>
3,4	2,86
41,67	4,08
81,88	7,6
114,77	13,86
145,87	28,31

Exemple 1 / Essai 6

<i>Temps (mn)</i>	<i>Durée d'écoulement (s)</i>
3,53	3,41
60,3	5,74
120,58	15,32
154,12	33,56

5

Exemple 1 / Essai 7

<i>Temps (mn)</i>	<i>Durée d'écoulement (s)</i>
3,2	2,91
62,3	4,78
115,4	10,97
153,93	29,55

Exemple 1 / Essai 8

<i>Temps (mn)</i>	<i>Durée d'écoulement (s)</i>
3,18	3,22
71,32	6,35
113,48	10,61
161,77	43,83

TABLEAU I -III**Exemple 1 / Essai 9**

<i>Temps (mn)</i>	<i>Durée d'écoulement (s)</i>
3,33	4,12
66,58	7,57
134,5	32,36

Exemple 1 / Essai 10

<i>Temps (mn)</i>	<i>Durée d'écoulement (s)</i>
3,12	4,05
62,33	7,27
124,58	16,25
160,08	40,33

5

Exemple 1 / Essai 11

<i>Temps (mn)</i>	<i>Durée d'écoulement (s)</i>
7,63	13,54
42,58	24,51
57,9	47,84
74,35	72,55
92,06	102,22

- La lecture des tableaux I-I, I-II, I-III et des figures 2 et 3 montre que le ciment sans additif présente une très mauvaise caractéristique de maniabilité, ainsi que les produits de l'art antérieur, alors que les produits selon l'invention présentent une bonne caractéristique de maniabilité. Certains produits de l'art antérieur présentent
- 5 une bonne caractéristique de maniabilité, mais, comme on l'a indiqué plus haut, avec le grave inconvénient de retarder nettement ou considérablement la prise.

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre la variation de la quantité d'agent de maniabilité.

10 Essai n° 12

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre l'agent de maniabilité de l'essai n° 4 de l'exemple 1 à raison de 0,2 % en poids sec d'agent de maniabilité par rapport au poids sec de ciment, en présence d'antimousse mis en œuvre dans les mêmes quantités et conditions opératoires que dans les essais de l'exemple 1.

15 Essai n° 13

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre l'agent de maniabilité de l'essai n° 7 de l'exemple 1 à raison de 0,1 % en poids sec d'agent de maniabilité par rapport au poids sec de ciment, en présence d'antimousse mis en œuvre dans les mêmes quantités et conditions opératoires que dans les essais de l'exemple 1.

- 20 La mesure de maniabilité a été effectuée selon le protocole de la méthode décrit ci-dessus. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II suivant :

25

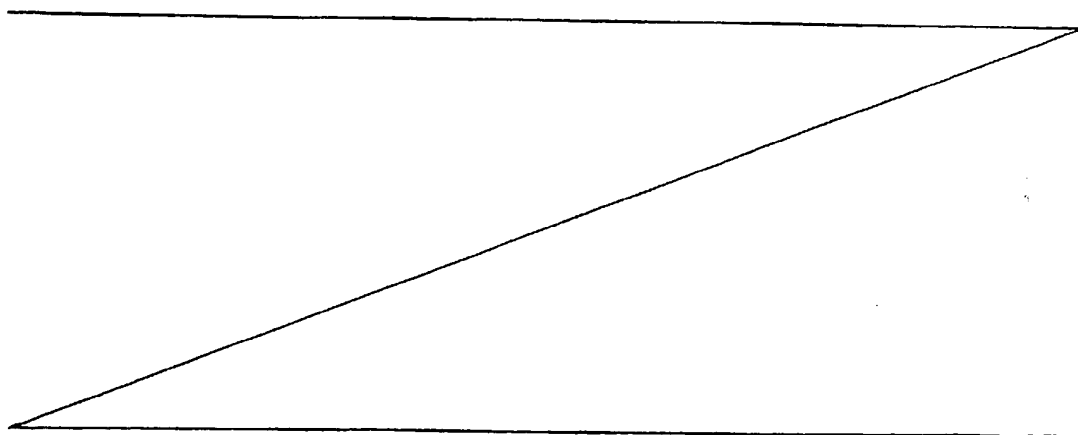


TABLEAU II**Exemple 2 / Essai 12**

<i>Temps (mn)</i>	<i>Durée d'écoulement (s)</i>
3,23	3,63
57,37	8,29
101,62	15,5
141,92	35,06

Exemple 2 / Essai 13

<i>Temps (mn)</i>	<i>Durée d'écoulement (s)</i>
3,15	3,29
53,32	6,09
99,55	10,44
142,17	25,35
171,77	61,9

5

10

La lecture du tableau II et de la figure 3 permet de voir que l'agent de maniabilité selon l'invention peut être utilisé en quantité allant de 0,1 % à 0,2 % en poids sec de polycondensat par rapport au poids sec de ciment.

5 Les nouveaux agents selon l'invention sont applicables à tous les types de mortiers, bétons, plâtres, mélanges à base de ciment, de plâtre ou « liants hydrauliques », dans toutes leurs applications dans les domaines de la construction et du bâtiment tels que par exemple les éléments préfabriqués et l'assemblage de ces éléments, des travaux publics (fondations, tunnels, éléments préfabriqués, etc...) ou des services pétroliers et parapétroliers comme la cimentation des puits, le grouting ou opérations
10 analogues.

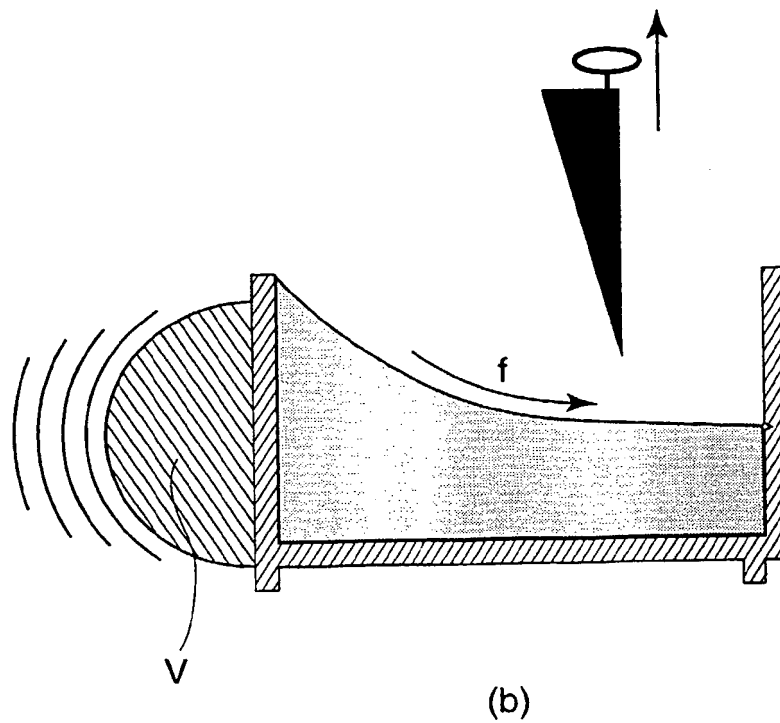
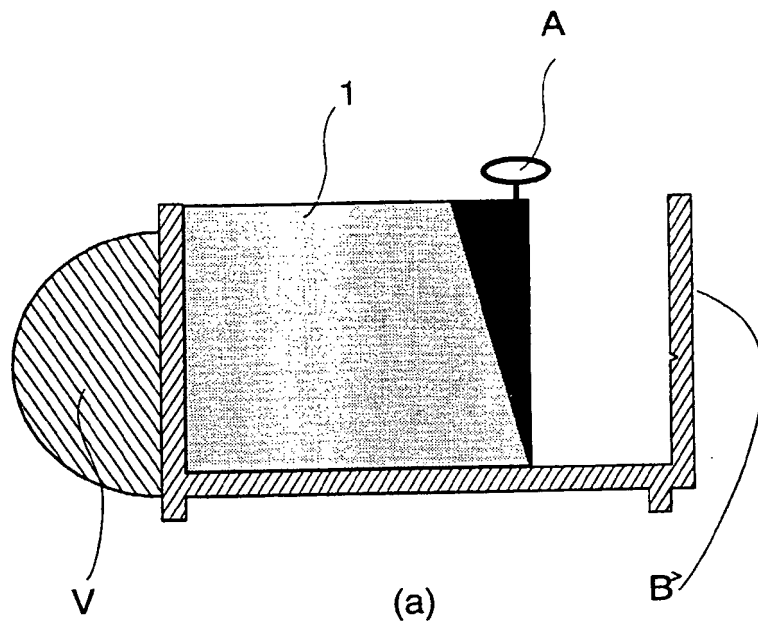
L'homme du métier saura adapter ce qui précède à d'autres polycondensats en utilisant des réactifs connus.

REVENDEICATIONS

1. Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, caractérisés en ce qu'ils consistent en polycondensats obtenus par réaction de polyalkylène glycols et plus particulièrement polyéthylène glycols (PEG) et de leurs dérivés tels que les copolymères d'oxyde d'alkylène et plus particulièrement de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène avec des mono-, di- ou triisocyanates et éventuellement des alcools de bas poids moléculaire.
2. Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils consistent en polycondensats hydrosolubles ou partiellement hydrosolubles.
3. Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce que l'on fait réagir des monoisocyanates.
4. Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce que l'on fait réagir des diisocyanates.
5. Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce que l'on fait réagir des triisocyanates.
6. Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que l'on fait réagir des PEG de poids moléculaire compris entre 200 et 40 000.
7. Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que l'on fait réagir des PEG de poids moléculaire compris entre 2 000 et 20 000.
8. Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que l'on fait réagir des PEG de poids moléculaire compris entre 4 000 et 10 000.
9. Nouveaux agents de maniabilité pour les liants hydrauliques, selon l'une quelconque des revendications 1,2,4 et 6 à 8, caractérisés en ce que qu'on utilise le toluène diisocyanate (TDI) comme diisocyanate.

10. Procédé de fabrication des nouveaux agents de maniabilité selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en deux étapes, la première constituant une étape de précondensation.
- 5 11. Procédé de fabrication des nouveaux agents de maniabilité selon la revendication 10, caractérisé en ce que durant l'étape de précondensation, on fait réagir un isocyanate avec l'alcool de bas poids moléculaire.
- 10 12. Procédé de fabrication des nouveaux agents de maniabilité selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que durant la seconde étape, on termine la polycondensation en faisant réagir la seconde fonction isocyanate ou du di- ou triisocyanate ou bien un second isocyanate sur les groupes hydroxy du PEG (ou son dérivé) introduits sur le précondensat.
- 15 13. Liants hydrauliques comme les bétons, mortiers, plâtres, mélanges à base de ciment, mélanges à base de plâtre, caractérisés en ce qu'ils contiennent entre 0,05 % et 0,5 % en poids sec par rapport au poids sec de ciment ou de plâtre, de préférence entre 0,1 % et 0,2 % en poids sec d'un agent de maniabilité selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- 20 14. Liants hydrauliques comme les bétons, mortiers, plâtres, mélanges à base de ciment, mélanges à base de plâtre, caractérisés en ce qu'ils contiennent entre 0,05 % et 0,5 % en poids sec par rapport au poids sec de ciment ou de plâtre, de préférence entre 0,1 % et 0,2 % en poids sec d'un agent de maniabilité fabriqué selon l'une quelconque des revendications 10 à 12.
15. Application des liants hydrauliques selon la revendication 13 ou 14, dans la construction, le bâtiment, les travaux publics, ou les ciments pétroliers et les services parapétroliers.

1/3

**FIG. 1**

2/3

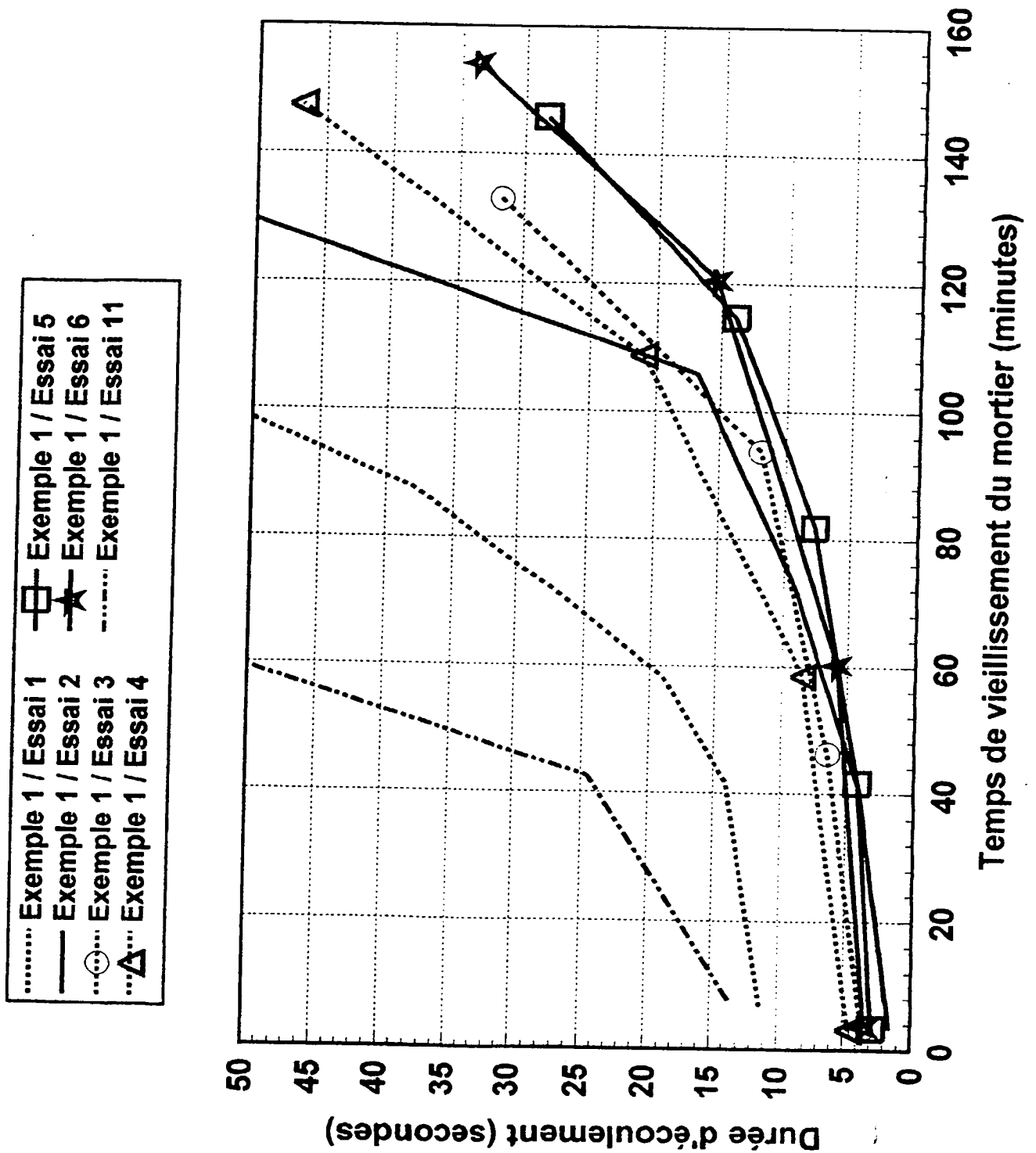
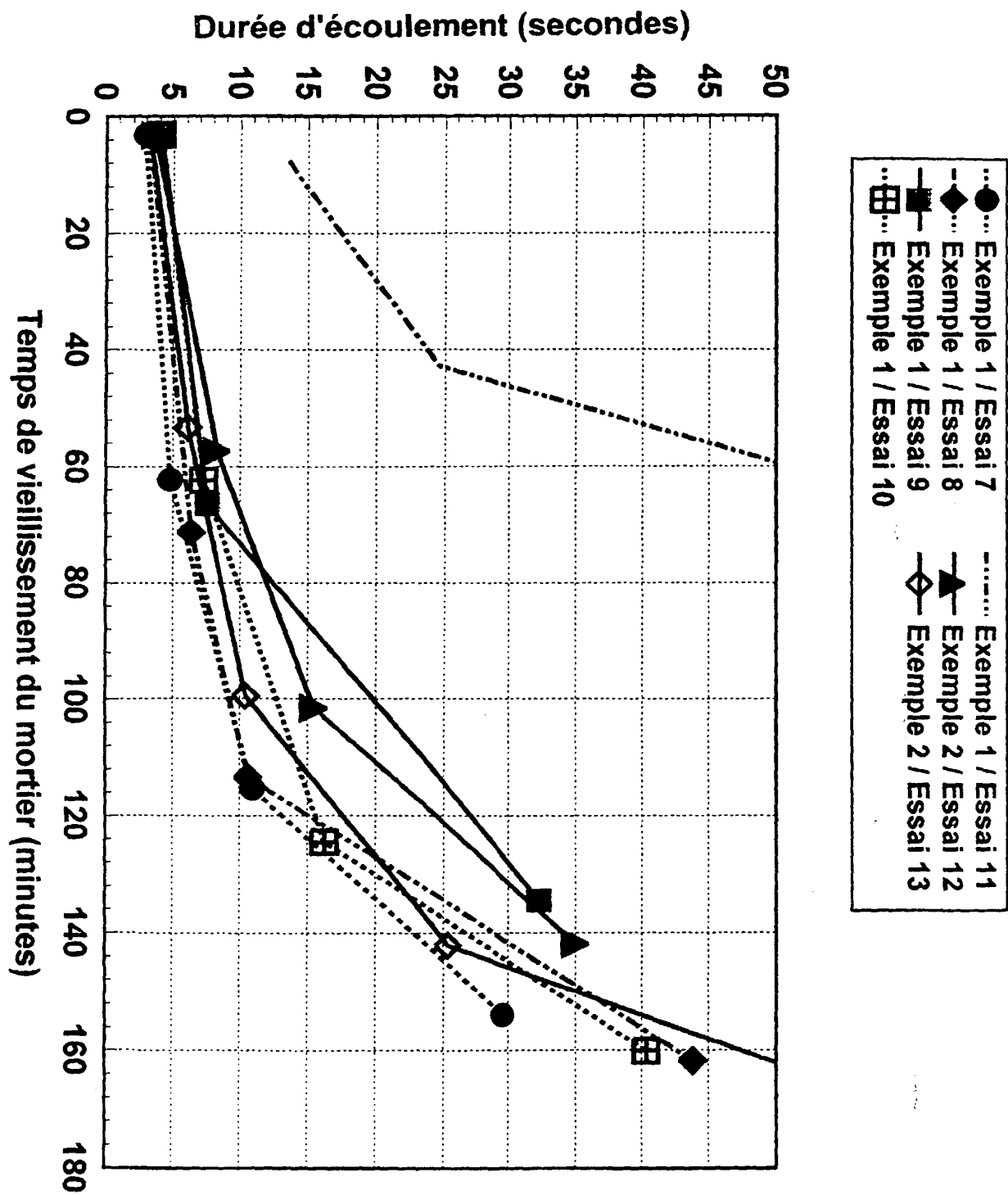


FIG. 2

3/3

**FIG. 3**

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 561034
FR 9808484

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 26, 26 juin 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 236349m, HATA ET AL: "additives for decreasing the air content and increasing the strength of cement products" XP000058181 * abrégé * & JP 63 282148 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL)	1,4,9,13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 001, 31 janvier 1997 & JP 08 245250 A (SANYO CHEM IND LTD), 24 septembre 1996 * abrégé *	1,2,4, 6-9
X	DE 26 26 431 A (BAYER AG) 22 décembre 1977 * revendications *	1,2,4, 6-9
X	US 4 228 053 A (MCLAUGHLIN ALEXANDER ET AL) 14 octobre 1980 * le document en entier *	1,2,4, 6-8
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7807 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 78-12747A XP002095795 & JP 50 139121 A (DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD), 6 novembre 1975 * abrégé *	1,2,4, 6-9
X	DE 196 54 429 A (BAYER AG) 25 juin 1998 * revendications *	1,2,4
-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
9 mars 1999		Puetz, C
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement
nationalFA 561034
FR 9808484

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 003, 29 mars 1996 & JP 07 309653 A (SANYO CHEM IND LTD), 28 novembre 1995 * abrégé *	1, 2, 4, 6-8
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7943 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 79-78302B XP002095796 & JP 54 119528 A (MTP KASEI KK) , 17 septembre 1979 * abrégé *	1, 4, 6-9
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7646 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 76-85669X XP002095797 & JP 51 109058 A (DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD), 27 septembre 1976 * abrégé *	1, 4, 6-9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 012, 26 décembre 1996 & JP 08 217516 A (TOUBU KAGAKU KK; TOHO CHEM IND CO LTD), 27 août 1996 * abrégé *	1, 2, 4, 6-8

DOMAINES TECHNIQUES
RECHERCHES (Int.CL.6)

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

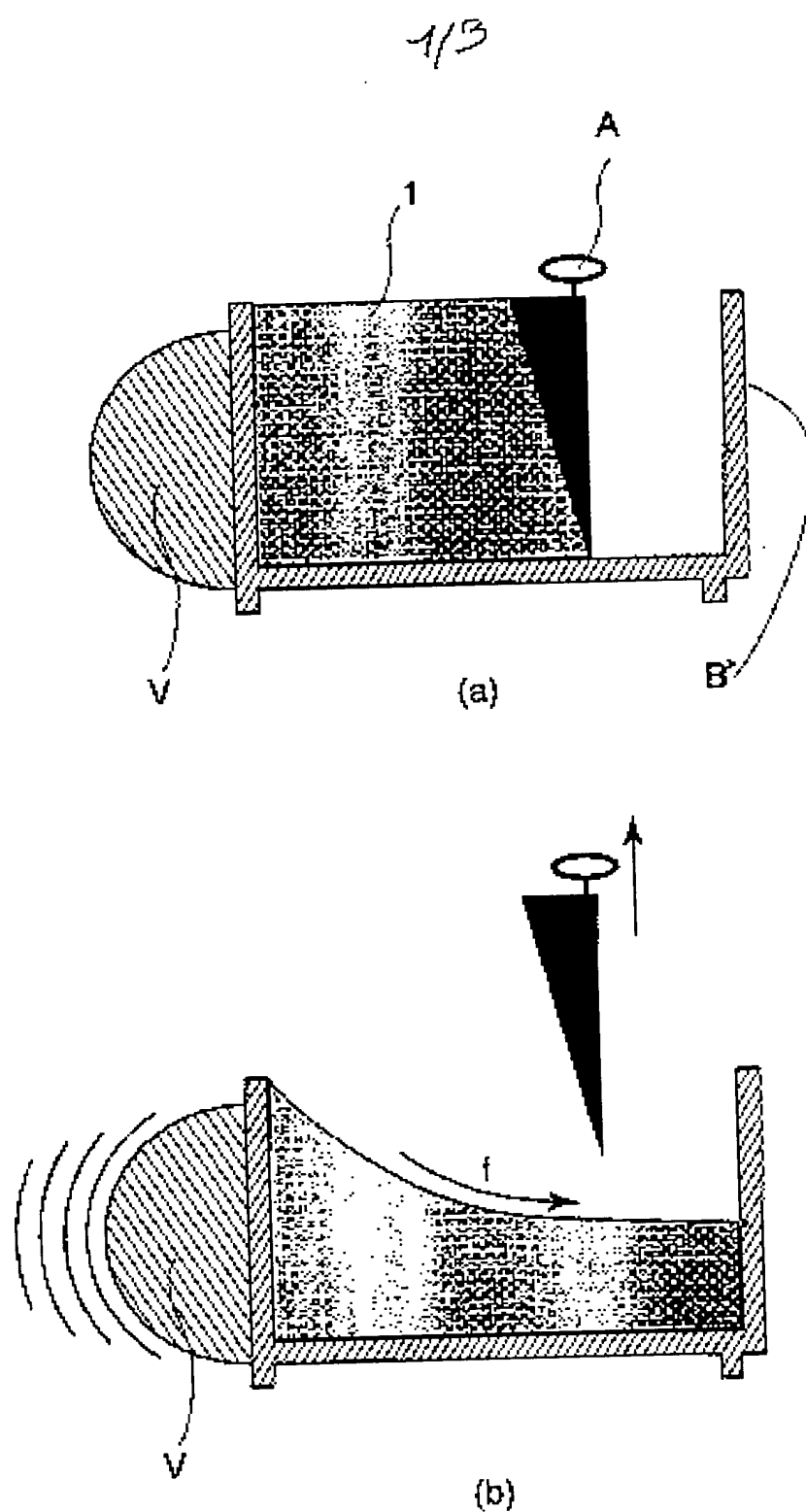
Date d'achèvement de la recherche
9 mars 1999

Examineur
Puetz, C

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
 Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un
 autre document de la même catégorie
 A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication
 ou arrière-plan technologique général
 O : divulgation non-écrite
 P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
 E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure
 à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date
 de dépôt ou qu'à une date postérieure.
 D : cité dans la demande
 L : cité pour d'autres raisons
 & : membre de la même famille, document correspondant

**FIG. 1**

2/3

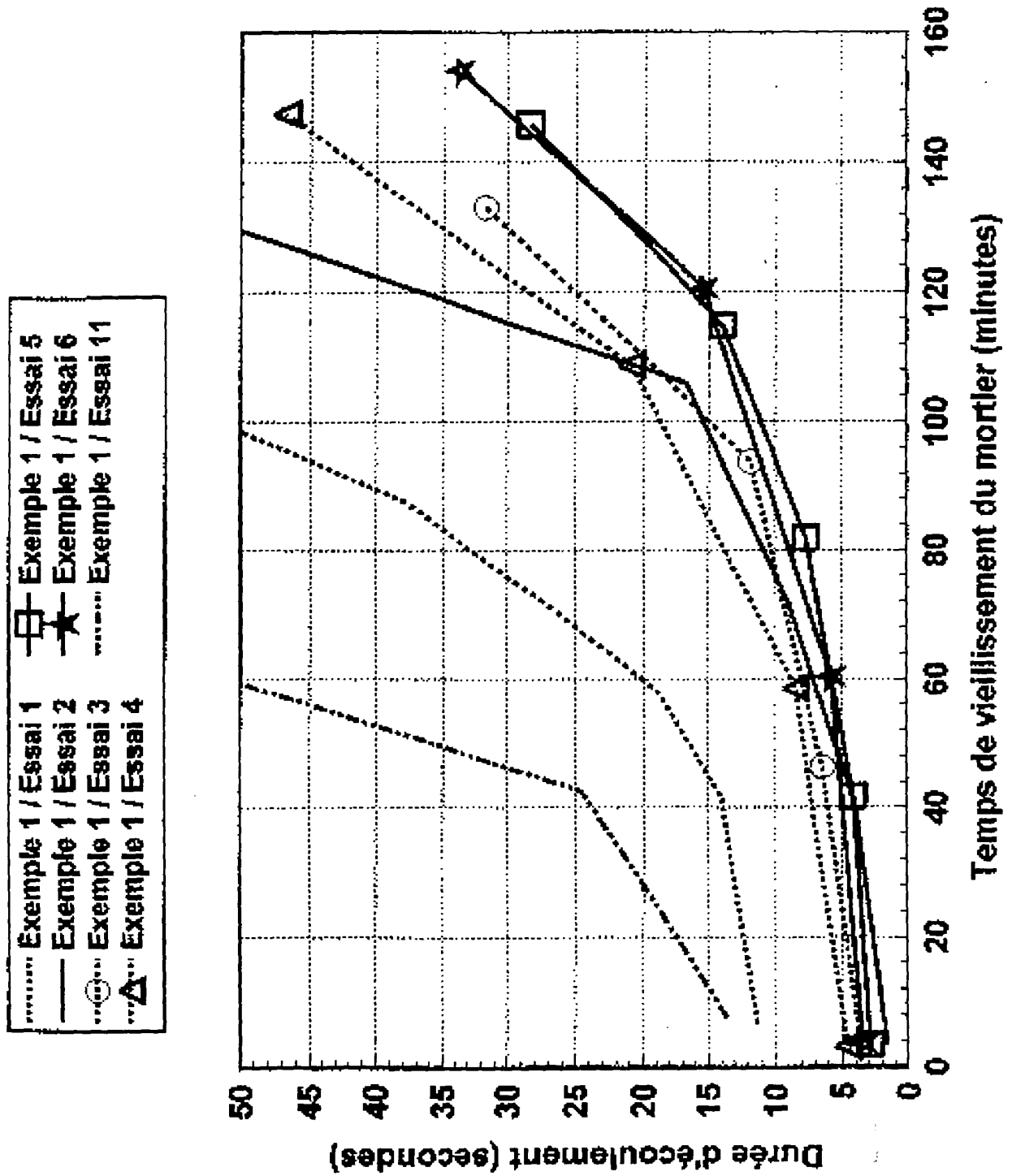


FIG. 2

3/3

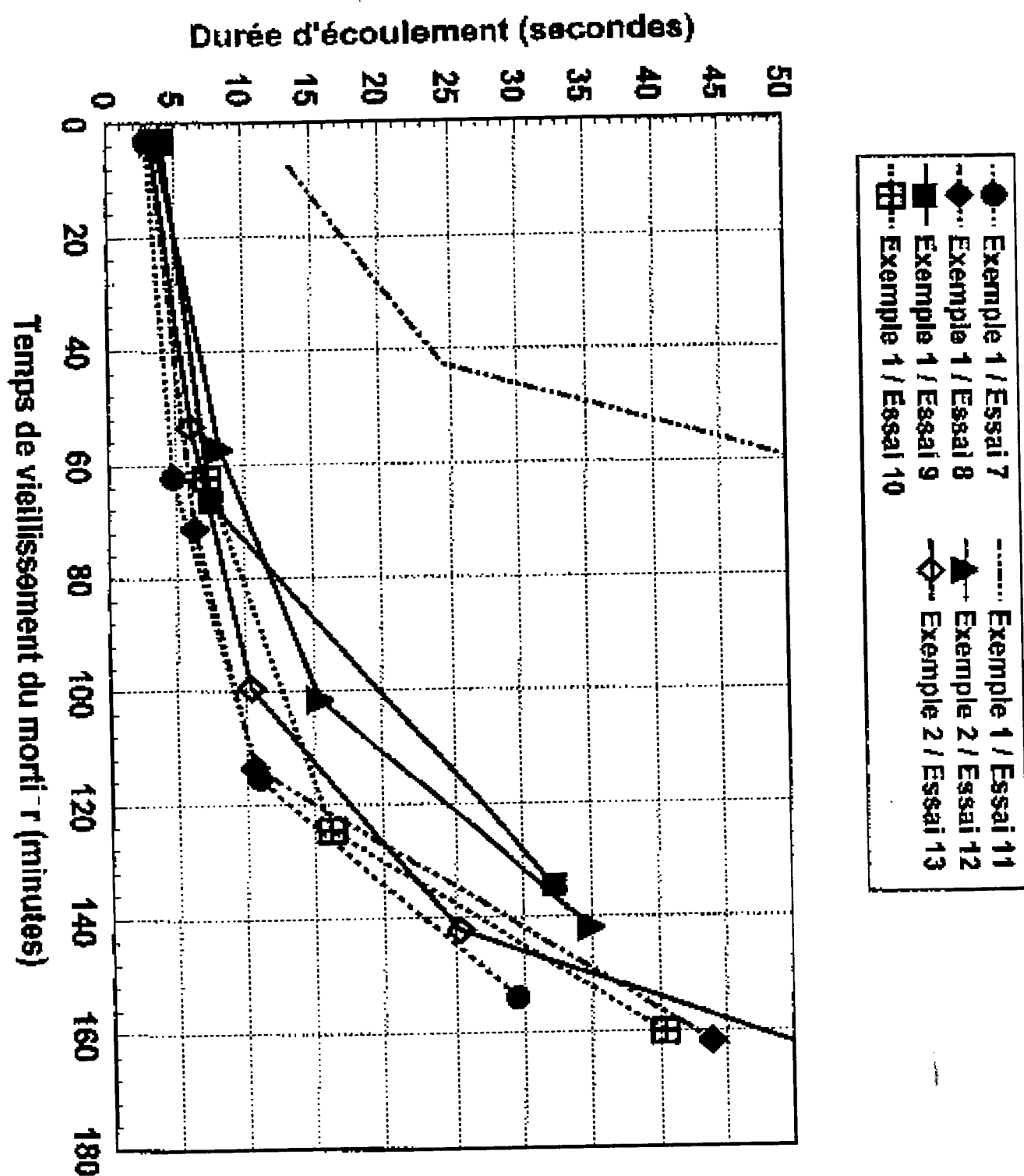


FIG. 3

